

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-179180

(43)Date of publication of application : 13.09.1985

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

(21)Application number : 59-034725

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.1984

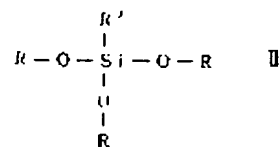
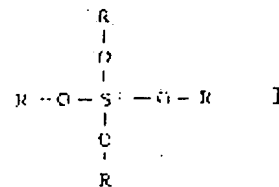
(72)Inventor : FUKUSHIMA TATSUO  
ISOZAKI OSAMU

## (54) ANTICORROSIVE COATING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the softening and dissolution of the coated film of inorganic zinc dust by coating a paint, contg. a high condensate not having a silanol group at the end of the molecule as a vehicle, on the coated film of zinc dust.

CONSTITUTION: A paint contg. zinc dust as an anticorrosive pigment is painted on the material to be coated by using water-soluble alkali silicate or alkyl silicate as a vehicle. A high condensate not having a silanol group at the end of the molecule is obtained by hydrolyzing a mixture of organic silicon compds. shown by formula I (where, R is a hydrocarbonic group having 1W8C) and formula II (where, R' is a hydrocarbonic group having 1W12C, and R is the same as before) and/or its low condensate, and regulating the pH to  $\geq 7$ . And a paint contg. high condensate as a vehicle is painted on anticorrosive coating. An anticorrosive coating having excellent resistance to water, inert gas, and solvents can be obtained in this way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-179180

⑮ Int. Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月13日

B 05 D 7/14

7048-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 防食被覆方法

⑰ 特 願 昭59-34725

⑱ 出 願 昭59(1984)2月24日

⑲ 発 明 者 福 島 達 雄 平塚市東八幡四丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術本部内

⑳ 発 明 者 磯 崎 理 平塚市東八幡四丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術本部内

㉑ 出 願 人 関西ペイント株式会社 尼崎市神崎町33番1号

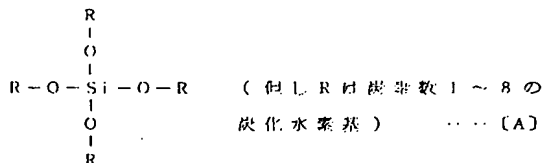
明 細 書

1. 発明の名称

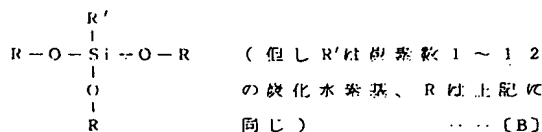
防食被覆方法

2. 特許請求の範囲

被塗物上に、水溶性アルカリ硅酸塩あるいはアルキルシリケートを展着剤とし、亜鉛末を防食顔料とする無機質亜鉛末塗料を塗装し、ついでその上に下記一般式[A]で示される有機珽素化合物および(又は)その低縮合物、



および下記一般式[B]で示される有機珽素化合物および(又は)その低縮合物



とからなる混合物を酸触媒の存在下で加水分解した後、アルカリ物質を用いてそのpHを7以上として縮合せしめて得られる分子末端にシラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした塗料を塗装することを特徴とする防食被覆方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は防食被覆方法に関する。更に詳しくは、水溶性アルカリ珽素<sup>20</sup>あるいはアルキルシリケートを展着剤とし、亜鉛末を防食顔料とする無機質亜鉛末塗膜上に特定の無機質塗料を塗装する防食被覆方法に関する。

銻米、ナフサ、ガソリン、ジェット燃料等の軽油、中油、重油、潤滑油などの石油精製品、芳香族炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤などの石油化学製品を積載、運搬するタンカー、ブロードクトタンカー等のカーゴタンク内面には、無機質亜鉛末塗料あるいはビュアエポキシ樹脂塗料による防食被覆が施されることが多い。中でも無機質亜鉛末塗料塗膜は耐水性、耐食性が優れ、さらにビ

エポキシ樹脂塗料塗膜がアルコール系溶剤、エステル系溶剤等の溶剤により、軟化、溶出、フクレ等の欠陥が発生しやすいのに対して、非常に優れた耐溶剤性を有するため、このような積荷用途等に対しては主として無機質亜鉛末塗料が推奨されてきた。

ところが、近年カーゴタンクの爆発防止の方法として、イナートガスシステムを採用することが多くなってきた。イナートガスシステムにおいて、ボイラ燃焼ガスを利用し、ガス中の亜硫酸ガスなどをスクラバーで除去した後、タンク内に封入するようになってきている。しかしながら、亜硫酸ガス、炭酸ガスなどの腐食性ガスは完全に除去されえない。タンク内に封入されるイナートガス組成は使用する燃料、燃焼条件、スクラバーの能力などによって変動するが、亜硫酸ガス濃度は30ppm、炭酸ガス濃度は10%程度含まれるのは普通であり、このため、イナートガスシステムにおいては、塗膜はpH2~5の酸性液に接触するようになる。無機質亜鉛末塗料に使用されて

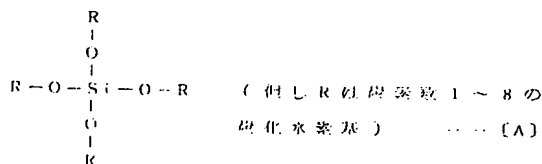
いる亜鉛末は酸性液に対しては、急激な溶解を示すため、その塗膜は短期間で軟化、溶出するようになり、長期の耐久性が得られないという問題が生じている。

このような無機質亜鉛末塗膜の軟化、溶出を防止するため、無機質亜鉛末塗膜にエポキシ樹脂塗料を上塗りする方法が考えられるが、この場合、上塗り塗膜の遮断作用により、酸性液が無機質亜鉛末塗膜まで到達しにくくなるため、耐イナートガス性は良好となるが、前記のアルコール系、エステル系等の溶剤に対する抵抗性が全くなくなる。したがって耐溶剤性の良い無機質亜鉛末塗料を塗装しておく利点が失われてしまう。また、耐溶剤性が優れている水溶性アルカリ珪酸塩あるいはアルキルシリケートに耐酸性の優れた顔料を分散した塗料を上塗りする方法が考えられるが、上塗り塗膜の耐水性、造膜性が著しく劣るため実用性がない。

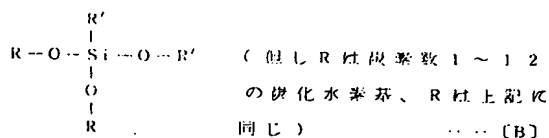
そこで、本発明者らは耐水性、耐イナートガス性、耐溶剤性を共に満足させるべく、防食被覆方

法を開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は被塗物上に水溶性アルカリ珪酸塩あるいはアルキルシリケートを展着剤とし、亜鉛末を防食顔料とする無機質亜鉛末塗料を塗装し、ついでその上に下記一般式[A]で示される有機珪素化合物および(又は)その低縮合物および



下記一般式[B]で示される有機珪素化合物および(又は)その低縮合物



からなる混合物を被塗物の存在下で加水分解した後、アルカリ物質を用いてpHを7以上として縮

合せしめて得られる分子末端にシラノール基を有しない高縮合物を、展着剤とした塗料を塗装することを特徴とする防食被覆方法に関する。

本発明において使用される無機質亜鉛末塗料としては、水溶性アルカリ珪酸塩を展着剤とし、亜鉛末を防食顔料とする水溶性アルカリ珪酸塩系無機質亜鉛末塗料およびアルキルシリケート系無機質亜鉛末塗料があげられる。

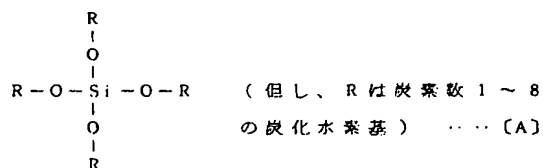
水溶性アルカリ珪酸塩系無機質亜鉛末塗料は、一般式  $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$  [ただし、MはNa、K、Li、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ 、または  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$  などを示し、nは2~10の範囲の数をあらわす]で示される水溶性アルカリ珪酸塩の一種または二種以上の混合物3~50重量% (固形分換算) と亜鉛末97~50重量%とよりなる相成物であり、通常、防食用塗料として使用されているものである。該塗料には更に他の顔料、充填剤、硬化剤等を加えることもできる。

アルキルシリケート系無機質亜鉛末塗料は、エ

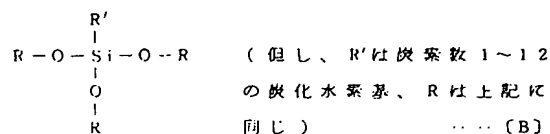
チルシリケート、ブチルシリケート、プロピルシリケートなどのアルキルシリケートの部分加水分解液3～50重量%（固形分換算）と亜鉛末97～50重量%とよりなる組成物であり、通常、防食用塗料として使用されるものである。該塗料には必要に応じて有機溶剤、タレ止め剤、沈降防止剤、表面調整剤、体質顔料、着色顔料、ポリビニルアセタール樹脂、エチルセルロース樹脂等も添加して使用されているものである。

前記の無機質亜鉛末塗料は、刷毛、スプレー、エアレススプレー等通常の方法により塗装することができ。

本発明において、前記無機質亜鉛末塗料上に更に塗装される上塗り塗料は、下記一般式〔A〕で示される有機珪素化合物および（又は）その低縮合物および



下記一般式〔B〕で示される有機珪素化合物および（又は）その低縮合物



との混合物を酸触媒の存在下に加水分解させた後、そのpHを7以上として縮合せしめて得られる分子末端にシラノール基を有しない高縮合物を展着剤とする塗料である。

該塗料に於いて原料として使用する上記一般式〔A〕で表わされる有機珪素化合物に於けるRは同一または相異なる炭素数1～8の炭化水素基であり、この際の炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシルなどのアルキル基、フェニル、

トリル、キシリルなどのアリール基、シクロヘキシル、シクロブチル、シクロペンチルなどのシクロアルキル基等である。具体的な化合物としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等を例示出来る。またその低縮合物とは重合度10以下のオリゴマーを意味する。

また、上記一般式〔B〕で表わされる有機珪素化合物におけるRは上記一般式〔A〕の場合と同様である。一方R'は炭素-ケイ素結合によりケイ素に結合する炭素数1～12の炭化水素基であり、炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、ナフチルなどのアリール基、シクロヘキシル、シクロブチル、シクロペンチルなどのシクロアルキル基などである。

具体的な化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン

などを挙げることができる。

前記一般式〔A〕および〔B〕を用いて高縮合物を得るに際し、両成分の配合割合、重量を基準にして下記の割合で配合するのが適当である。

一般式〔A〕化合物：5～95重量%

好ましくは20～80重量%

一般式〔B〕化合物：5～95重量%

好ましくは20～80重量%

上記配合において、〔A〕化合物の量が5重量%未満の場合、すなわち〔B〕化合物が95重量%を超える場合には、この縮合物を用いて形成される無機質塗膜の硬化性が劣り、しかも上塗り性が悪くなる。また、〔B〕化合物の量が5重量%未満の場合、すなわち〔A〕化合物の量が95重量%を超える場合、この縮合物を用いて厚塗り塗装すると塗膜がドロ割れや剥離を起こしやすくなり、造膜性が悪くなる欠点が生じる。

上記一般式〔A〕及び〔B〕で表わされる有機珪素化合物及び（又は）その低縮合物の混合物を縮合せしめるに際しては、該化合物及び（又は）低縮

化合物の混合物を水溶性溶媒たとえばアルコール系溶媒、セロソルブ系溶媒、セロソルブアセテート系溶媒、グライム系溶媒などに添加し、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸あるいは酢酸、酢酸等の有機酸の存在下に、好ましくはpH 6以下でSiに結合しているRO基1モルに対し0.2~2 molの割合で水を加え、20~100℃程度で30分~10時間程度攪拌下に反応せしめ、次いで水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基類、水溶性溶剤に可溶で且つ塩基性を示すホウ酸、モリブデン酸などの弱酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩類(例えばホウ酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウムなど)、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、アンモニアなどのアルカリ性物質を添加して系のpHを7以上、好ましくは7.5~8.5にして縮合反応を進行せしめる。反応終了後蒸留、共沸等により残存する水を除去することによって容易に高縮合物を得ることができる。

かくして得られる高縮合物は三次元縮合物であ

って少くとも縮合度は20以上で分子量約3000以上のものである。

該高縮合物はテトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとの併用によって形成されているので配合割合を変えることによって架橋密度を適当に調節することができ、その結果硬化性と造膜性のバランスのすぐれた、すなわち硬化時にドロ割れや剥離のないすぐれた無機質塗膜をクリアー塗装でも50~100μの高厚膜で形成することができる。

該高縮合物は、塗布後10分~10時間程度で空気中の水分によって硬化し、塗布後水と積極的に接触せしめると数分以下で急速硬化する。この際強塩基性溶媒やチタン、アルミニウム等の金属アルコキシドを添加することにより更に硬化性を向上せしめ得る。硬化塗膜は主骨格が-Si-O-Si-結合であるので耐水性、耐イナートガス性、耐溶剤性などの性能にすぐれたものである。

本発明においては、該高縮合物をそのまま使用してもよく、該高縮合物に、カーボンブラック、

酸化チタン、酸化鉄、酸化クロムなどの着色顔料、タルク、クレー、マイカ、硫酸バリウム、シリカ、ルチルフラワーなどの体質顔料、タレ止め剤、沈降防止剤等を均一に混合分散して使用することもできる。

該塗料は前記無機質亜鉛末塗膜上に刷毛、スプレー、エアレススプレー、ロール塗装等通常の方法により塗装することができる。

本発明においては、耐水性、耐イナートガス性、耐溶剤性のすぐれている分子末端にシラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした塗料を無機質亜鉛末塗膜上に塗布することにより、従来の問題点であったイナートガスによる無機質亜鉛末塗膜の軟化、溶解を防ぐことができるようになり、かつ無機質系塗膜の特長である優れた耐溶剤性もいかに向上させることができる。更に防食性も大巾に向上させることができた。

従って、本発明の方法によれば、従来の無機質亜鉛末塗料の利用範囲を著しく広げることが可能である。

以下、本発明の詳細を製造例、実施例及び比較例により説明する。特に断わりのない場合「部」又は「%」は「重量部」又は「重量%」を示す。

#### シラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした塗料の製造例

##### 製造例1

反応容器に、テトラエトキシシラン62部、メチルトリエトキシシラン125部及びエチルアルコール187部を加え、内容物を攪拌しながら加熱して80℃になったのち0.2N-硫酸30部を添加し80℃で10時間反応させた。ついで、この反応生成物にトリエチルアミン30部を添加してpHを7以上に上げて80℃で2時間縮合反応を行ない、その後ベンゼン100部を添加し不揮発分が40%になるまで脱溶剤を行なった。本反応生成物をイソプロピルアルコールで不揮発分が30%になるように希釈し、シラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした透明塗料を得た。

##### 製造例2

反応容器に、テトラブトキシシラン132部、

フェニルトリエトキシシラン 138 部及びブチルアルコール 270 部を加え、内容物を攪拌しながら加熱して 100℃ になったのち 5% 硝酸水溶液 66 部を添加し 100℃ で 1 時間反応させた。ついで、この反応生成物に N-メチルモルホリン 30 部を添加して pH を 7 以上に上げて 90℃ で 2 時間縮合反応を行ない、その後トルエン 100 部を添加し不揮発分が 40% になるまで脱溶剤を行なった。かくして得られた反応生成物 (ワニス) 100 部に酸化チタン 40 部を分散し、シラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした塗料を得た。

#### 製造例 3

反応容器に、ES-40 (日本コロコート社製テトラエトキシシラン低縮合物) 427 部、エチルトリエトキシシラン 58 部及びエチルアルコール 300 部を加え、内容物を攪拌しながら加熱して 80℃ になったのち 0.2N-塩酸 142 部を添加し 80℃ で 30 分間反応させた。ついで、この反応生成物に水酸化カリウム 5 部を添加して pH

を 7 以上に上げて 80℃ で 2 時間縮合反応を行ない、その後ベンゼン 200 部を添加し不揮発分が 30% になるまで脱溶剤を行なった。

かくして得られた反応生成物 (ワニス) 100 部に酸化クロム 6 部、酸化チタン 6 部、マイカ 2 部を分散し、シラノール基を有しない高縮合物を展着剤とした塗料を得た。

#### 実施例 1

ケイ酸カリウム水溶液 ( $\text{SiO}_2$  含有量 20%,  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  モル比 3.4) 20 重量部に亜鉛末 75 部及び鉛丹 5 部を混合せしめて得た水溶性アルカリ硫酸塩無機質亜鉛末塗料を、表面のミルスケール、赤さび等をショットブラスト処理により除去した  $150 \times 70 \times 3.2$  mm の鋼板に、乾燥膜厚が 75  $\mu$  となるようにエアスプレー塗装した。本塗膜を 20℃  $\times$  75% RH で 2 日間乾燥させた。次に製造例 1 で得た塗料をエアスプレー塗装により、乾燥膜厚が 50  $\mu$  となるよう塗装し、10 日乾燥後、比較試験を行なった。

#### 実施例 2

実施例 1 で得た水溶性アルカリ硫酸塩系無機質亜鉛末塗膜に、製造例 2 で得た塗料をエアスプレー塗装により、乾燥膜厚が 100  $\mu$  となるよう塗装し、10 日乾燥後、比較試験を行なった。

#### 実施例 3

エチルシリケート加水分解物のアルコール溶液 (固形分 30%) 20 部、エチルセルロース溶液 (固形分 10%) 5 部及び亜鉛末 (平均粒径 6  $\mu$ ) 75 部を混合せしめて得たアルキルシリケート系無機質亜鉛末塗料を、表面のミルスケール、赤さび等をショットブラスト処理により除去した  $150 \times 70 \times 3.2$  mm の鋼板に乾燥膜厚が 75  $\mu$  となるようにエアスプレー塗装した。本塗膜を 20℃  $\times$  75% RH で 2 日間乾燥させた。次に製造例 1 で得た塗料をエアスプレー塗装により、乾燥膜厚が 20  $\mu$  となるよう塗装し、10 日乾燥後、比較試験を行なった。

#### 実施例 4

実施例 3 で得たアルキルシリケート系無機質亜

鉛末塗膜に、製造例 2 で得た塗料をエアスプレー塗装により、乾燥膜厚が 100  $\mu$  となるよう塗装し、10 日乾燥後、比較試験を行なった。

#### 実施例 5

実施例 3 で得たアルキルシリケート系無機質亜鉛末塗膜に、製造例 3 で得た塗料をエアスプレー塗装により、乾燥膜厚が 60  $\mu$  となるよう塗装し、10 日乾燥後、比較試験を行なった。

#### 比較例 1

実施例 1 で得た水溶性アルカリ硫酸塩系無機質亜鉛末塗膜をそのまま、さらに 10 日間乾燥後、比較試験に供した。

#### 比較例 2

実施例 3 で得たアルキルシリケート系無機質亜鉛末塗膜をそのままさらに 10 日間乾燥後、比較試験に供した。

#### 比較例 3

実施例 3 で得たアルキルシリケート系無機質亜鉛末塗膜に、エポマリン PC 系 100 (関西ペイント製品、ビュアエポキシ樹脂塗料) を膜厚が

100μとなるよう塗装し、10日間乾燥後、比較試験に供した。

#### 比較例4

シラノールを有しない高重合物のかわりに、エチルシリケート加水分解液のアルコール溶液（固形分30%）に酸化チタンを100PHRの割合で分散した塗料を乾燥膜厚が100μとなるよう塗装し、10日間乾燥した。この時点で、塗膜にフレ、ハガレが発生し、均一な塗膜を形成しなかった。上記実施例及び比較例の試験結果を後記表-1に示す。

表-1

試験項目 実施例 及び比較例	人工海水 浸漬試験	耐イナートガス試験		溶剤浸漬試験
		浸漬試験	程調気試験	
例1 実施例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例2 実施例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例3 実施例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例4 実施例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例5 実施例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例1 比較例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例2 比較例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常
例3 比較例	し 異常	し 異常	し 異常	し 異常

#### 試験方法

人工海水浸漬試験：JISK5631に従って作った人工海水に20日間浸漬

#### 耐イナートガス試験

- 浸漬試験：JISK5631に従って作った人工海水にSO<sub>2</sub>を0.1%、CO<sub>2</sub>を0.2%溶解させた液（PH約2.0）に20日間浸漬
- 程調気試験：JISK5631に従って作った人工海水にSO<sub>2</sub>を0.1%、CO<sub>2</sub>を0.2%溶解させた液（PH約2.0）を容器に入れた後塗装板でフタをする。このものを50℃で8時間保持した後、室温で16時間放散する。これを1サイクルとして、14サイクル実施。

溶剤浸漬試験：ノタノールに20日間浸漬

前記比較試験結果表より明らかのように、本発明の方法により得られた塗膜は人工海水浸漬等での防食性が優れるとともに、耐イナートガス性、耐溶剤性がともに良好であるのに対して、上塗りを塗装しないものは（比較例1、2）耐イナート

ガス性が著しく劣り、エポマリンPC版100を塗装したものは（比較例3）耐溶剤性がはるかに劣るものであった。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社